

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

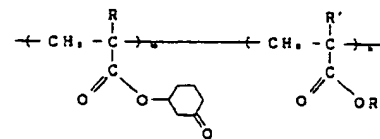
**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**(54) RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING IT**

(11) 5-346668 (A) (43) 27.12.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-156818 (22) 16.6.1992  
 (71) FUJITSU LTD (72) KOJI NOZAKI(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> G03F7/039, G03F7/004, G03F7/027, H01L21/027

**PURPOSE:** To provide a radiation resist compsn. having high sensitivity and dry etching resistance by incorporating a copolymer containing 3-oxocyclohexyl acrylate or methacrylate monomers as the repeating unit.

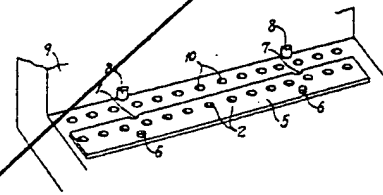
**CONSTITUTION:** This radiation resist compsn. contains a copolymer expressed by formula having 3-oxocyclohexyl acrylate or methacrylate monomer unit, and preferably, other acrylate or methacrylate monomer unit as the repeating unit. In formula, R and R' are H or CH<sub>3</sub>, and R'' is an org. acid. If this compsn. is prepared to obtain a resist material, R'' is preferably an alicyclic org. group, for example, admantyl group, norbonyl group, or cyclohexyl group in order to obtain small absorption in a short wavelength region and high dry etching durability. The weight average mol.wt. of this copolymer is preferably 2000 to 3000000.

**(54) FORMATION OF PINHOLE**

(11) 5-346669 (A) (43) 27.12.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-130553 (22) 2.5.1991  
 (71) EITEKU K.K.(1) (72) SHIGEO TAKAGI(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> G03F9/00, B41C1/00

**PURPOSE:** To provide the method for formation of pinholes which is good in the positional accuracy of the pinholes relative to a planographic printing plate and eliminates the variations in the positional accuracy by repetitive operations.

**CONSTITUTION:** This method consists in forming the pinholes on the planographic printing plate by using a puncher 9 which is positioned with positioning parts 7, 8 by fitting to each other and a puncher guide 5. The plural pinholes for positioning are previously positioned precisely on the planographic printing plate and are formed thereon. While the pinholes for positioning of the planographic printing plate are held fitted to pins 6 for positioning of the puncher guide 5, the positioning parts 7 of the puncher guide 7 are fitted into the positioning parts 8 of the puncher 9 to position the puncher guide 5 to the puncher 9 and the pinholes are formed in this state on the planographic printing plate by the puncher 9.

**(54) ELECTROSTATIC THERMAL RECORDING METHOD.**

(11) 5-346670 (A) (43) 27.12.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-154998 (22) 15.6.1992  
 (71) RICOH CO LTD (72) MASATO IGARASHI(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> G03G5/02S

**PURPOSE:** To improve dimensional stability against heating of a recording medium and to prevent shrinkage, distortion, wrinkle, or slack by using a stretched polymer film which is subjected to annealing as the recording medium.

**CONSTITUTION:** A biaxially oriented polyethylene terephthalate film having an aluminum vapor deposition layer is used as the recording medium. To obtain constant sensitivity of the medium during printing, the whole surface of the medium is preliminarily annealed with a heat roller. Annealing is performed at temp. higher than the glass transition point of the polymer film and lower than the temp for orientation treatment. If the annealing temp. is too low, the annealing treatment takes long time. If the annealing temp. is too high, the film is distorted. Thus, it is preferable to anneal the film at about the medium temp. between the glass transition temp. and the orientation temp. for rather long time of  $\geq 10$  min.

24 YCS

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-346668

(43)公開日 平成5年(1993)12月27日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
7/027	5 0 1			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30 3 0 1 R	
			審査請求 未請求 請求項の数6(全 10 頁)	

(21)出願番号 特願平4-156818

(22)出願日 平成4年(1992)6月16日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 開元 裕子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外2名)

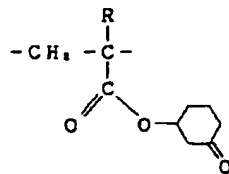
(54)【発明の名称】 レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 放射線感光材料に関し、高感度で且つドライエッチング耐性が高く、露光放射線に対して透明な化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【構成】 本発明のレジスト組成物は、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体単位

【化1】



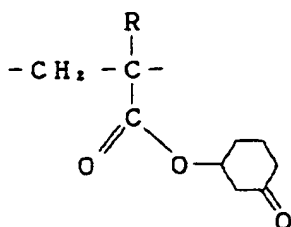
(式中のRはH又はCH<sub>3</sub>。)

を繰返し単位の一つとして含む共重合体と、酸発生剤とを含んでなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で表されるアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体を繰返し単位の一つとして含むことを特徴とする共重合体。

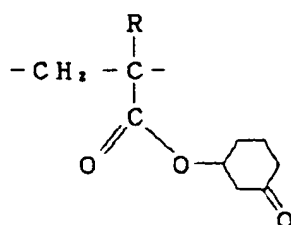
## 【化1】



(式中のRはH又はCH<sub>3</sub>。)

【請求項2】 下記一般式で表されるアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体の繰返し単位10～90モル%と、

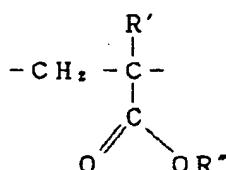
## 【化2】



(式中のRはH又はCH<sub>3</sub>。)

下記一般式で表される他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体の繰返し単位90～10モル%とから構成され、

## 【化3】



(式中のR'はH又はCH<sub>3</sub>、R''は有機基)

重量平均分子量が2,000～3,000,000であることを特徴とする、請求項1記載の共重合体。

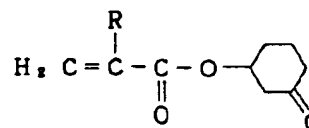
【請求項3】 前記他のアクリル酸又はメタクリル酸エステルの有機基R''が脂環式有機基であることを特徴とする、請求項2記載の共重合体。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の共重合体と、放射線の照射により酸を発生する化合物とを含むことを特徴とする放射線レジスト組成物。

【請求項5】 請求項4記載の組成物を基板上に塗布し、これをベークしてレジスト膜を形成し、この膜の選択された領域のみに放射線を照射し、次いで再びベークして、アルカリ性現像液で現像してレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 次の構造式を有するアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル。

## 【化4】



(式中のRはH又はCH<sub>3</sub>。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、放射線感光材料と、この材料を使用する微細パターンの形成方法に関する。

【0002】 近年、半導体集積回路は高密度化が進み、大規模集積回路(LSI)や超大規模集積回路(VLSI)が実用化されており、それにつれてこれらにおける配線パターンの最小線幅はサブミクロンのオーダーに及んでいる。このためには、微細パターンを実現可能な微細加工技術を確立することが必須であり、リソグラフィ分野では、この要求に対する解決策として露光光源の紫外線波長をより短い波長領域へと移行させている。これに伴い、レジスト材料についても、短波長領域での光の吸収がより少なく、高感度と高いドライエッチング耐性とを合わせ持つ材料の開発が急務となっている。

## 【0003】

【従来の技術】 半導体装置製造の技術分野においては、現在、化学増幅型レジストが次世代のフォトリソグとして注目されている。化学増幅型レジストの基本概念は、光や電子線等の放射線の照射によって酸を発生する化合物(この明細書においては以下「酸発生剤」と称する)と、生じた酸により脱離する保護基を備え、脱保護による化学構造の変化によって極性が大きく変わり、そのためアルカリ水溶液に可溶性となるベースポリマーとから構成される組成物である。

【0004】 米国IBM社の伊藤らは、酸によりアルカリ水溶液に可溶性となるベースポリマーとして、*t*-ブトキシカルボニルオキシ化されたポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)、ポリ(メタクリル酸*t*-ブチル)、あるいはこれらを主要構成成分とする共重合体を提示している(米国特許第4491628号明細書)。

【0005】 これらのほかに、化学増幅型レジストに適用可能な、酸によって容易に脱離しうる保護基を持つ化合物としては、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基を保護基として導入したメタクリル酸エステルや、テトラヒドロピ

ラニル基をポリビニルフェノールの水酸基の保護基としたもの、あるいはテトラヒドロピラニル基を保護基として導入したメタクリル酸エステル等が知られている。これらは、アセタールの酸に対する不安定さや、脱離時のベンジルカチオンの安定性を利用したものである。

【0006】

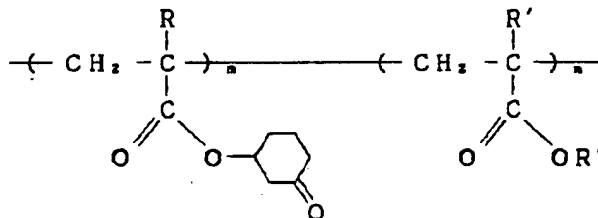
【発明が解決しようとする課題】半導体装置での微細パターン実現の要求が強まるにつれて、上述のように露光光源が短波長に向かっているにもかかわらず、レジスト材料は、これまでは従来使用されていたg線やi線露光用のものをエキシマーレーザー光等の短波長光に対応できるように改質して、例えば使用する短波長域にあるレジスト材料固有の吸収域をずらすことによりそのレジスト材料を見掛け上透明にして、使用されていた。

【0007】化学増幅型レジスト材料には、透明性のほかに、高感度であること、ドライエッチング耐性が高いこと等が要求される。しかしながら、これらの特性を程よく兼ね備えた微細加工用の化学増幅型レジスト材料は、いまだに実現されていない。

【0008】例えば、保護基としてトープチル基を有するポリマーでは、この保護基の脱離能力が低いためポリマーの感度が低下してしまうという問題があり、また保護基としてテトラヒドロピラニル基を有するポリマーでは、この保護基が常温で保存している間に徐々に脱離する傾向があるため保存安定性に乏しいという問題があった。

【0009】更に、例えばポリ（メタクリル酸トープチル）のようなレジスト材料は、短波長領域の光に対する透明性は良好であるがドライエッチング耐性が不十分である一方、例えばポリ（トープトキシカルボニルオキシスチレン）のようなレジスト材料は、逆にドライエッチング耐性は良好であるが、芳香族環があるので、使用しようとする短波長光源の波長領域の光の吸収が強過ぎて好ましくない。

【0010】本発明は、半導体装置の製造で利用される



【0015】上式中のR及びR'は、独立にH又はCH<sub>3</sub>を表し、R'は有機基を表す。

【0016】R'の有機基は特に限定はされないが、本発明の共重合体をKrFエキシマーレーザー（波長248nm）のような短波長の遠紫外光を露光光源としてレジスト材料として利用する場合には、このような短波長領域での透明性を確保するという点で、芳香族環を含まな

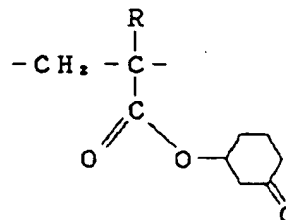
短波長放射線の照射による微細パターンの形成に有利に用いることができる、高感度で且つドライエッチング耐性が高く、そして露光放射線に対して透明な化学増幅型レジスト材料として使用することができる共重合体、及びこの共重合体と放射線の照射により酸を発生する化合物とを含んでなる放射線レジスト組成物を提供することを目的とする。更に本発明は、この放射線レジスト組成物を使用する微細パターンの形成方法を提供する。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の共重合体は、下記一般式で表されるアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体を繰返し単位の一つとして含むことを特徴とする。

【0012】

【化5】



（式中、RはH又はCH<sub>3</sub>を表す。）上記の式から明らかなように、この繰返し単位は、酸並びにアルカリ触媒により脱保護することのできるオキシシクロヘキシル基を保護基として有する。

【0013】本発明の共重合体は、上記のアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体単位以外の繰返し単位として、好ましくは他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体単位を有する。この好ましい本発明の共重合体は下記一般式で表すことができる。

【0014】

【化6】

い有機基が好適である。とは言うものの、R'が直鎖のアルキル基の場合は、短波長領域での透明性は確保されるがドライエッチング耐性が乏しいので、R'がアルキル基である共重合体はレジスト材料としてはそれほど好ましくない。

【0017】レジスト材料を目的とする場合に望ましいR'基としては、短波長領域の光の吸収が少ないと同時

に高いドライエッチング耐性を得ることもできることから、脂環式有機基が好適である。推奨される有機基の例を非限定的に挙げれば、炭素原子数が3以上の飽和環状炭化水素基、例えば、アダマンチル基、ノルボニル基等の多環性脂環式基や、シクロヘキシル基等の単環性脂環式基といったようなものである。

【0018】上式中のmは、共重合体中のアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体の繰返し単位（繰返し単位A）の量を10～90モル%、好ましくは30～50モル%とするような整数を表し、nは、共重合体中の他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体の繰返し単位（繰返し単位B）の量を90～10モル%、好ましくは50～70モル%とするような整数を表す。繰返し単位Aの量が10モル%未満では、この共重合体をレジスト材料として使用した場合に感度が不十分となり、90モル%を超えると相対的に繰返し単位Bの量が減少するため、所望のドライエッチング耐性が得られなくなる。反対に、繰返し単位Bの量が10モル%を下回るとドライエッチング耐性が不十分となり、90モル%を上回るとレジスト材料の感度が不足する。

【0019】本発明の共重合体の重量平均分子量は、好ましくは2,000～3,000,000である。重量平均分子量2,000未満ではガラス転移温度が50℃以下となり耐熱性に乏しく、また3,000,000を超えると粘度が高くなるため、共重合体はレジスト材料として用いるのに適さなくなる。共重合体のより好ましい重量平均分子量は5,000～1,000,000である。

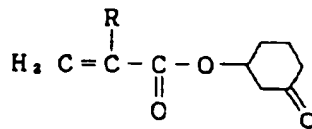
【0020】このように、本発明の好ましい共重合体は、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体の繰返し単位10～90モル%と、他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体の繰返し単位90～10モル%とから構成され、その重量平均分子量が2,000～3,000,000であることを特徴とする共重合体である。

【0021】本発明の共重合体は、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体と、別の適当な単量体、例えば他のアクリル酸又はメタクリル酸エステルの如きものとを、任意の通常の方法で共重合させることによって容易に調製することができる。

【0022】本発明の共重合体の主要構成成分である、下記一般式で表されるアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルは、発明者らの知る限りでは、これまでに知られていない新規の化合物である。

【0023】

【化7】



（式中のRはH又はCH<sub>3</sub>を表す。）

【0024】このアクリル酸又はメタクリル酸エステル化合物は、従来のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルと同様に良好な重合特性を備えており、単独重合体はもちろんのこと、他のメタクリル酸エステルやアクリル酸エステル、あるいはスチレンなどのラジカル重合性を有する単量体との共重合体をも容易に与えることができる。更に、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルの単独重合体は、他のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの単独重合体とは異なる性質を持っており、興味深い。アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルを主要構成成分とする重合体には上記のような特性があることから、感光性材料の分野以外にも、例えば光学材料を初めとして、医薬、農業等の分野の機能性高分子としても有用であろう。

【0025】本発明のアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルは、任意の周知の合成方法で調製することができる。例えば、メタクリル酸3-オキシシクロヘキシルは、次に例示する四段階の方法で容易に調製することができる。

【0026】1) 1, 3-シクロヘキサジオールとジヒドロピランとから1, 3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテルを合成する。

2) 合成した1, 3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテルとメタクリル酸クロリドとからメタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシルを合成する。

3) 合成したメタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシルから保護基のテトラヒドロピラニル基を脱離してメタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシルを調製する。

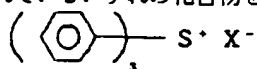
4) 調製したメタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシルとピリジニウムジクロメートとの反応によりメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルを得る。

【0027】この四段階でメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルを調製する方法は、後述の実施例で更に詳しく説明される。アクリル酸3-オキシシクロヘキシルの場合にも、同様の手法により容易に調製することが可能である。

【0028】本発明はまた、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体の繰返し単位10～90モル%と、他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体の繰返し単位90～10モル%とから構成され、重量平均分子量が2,000～3,000,000である本発明の好ましい共重合体と、放射線の照射によ

り酸を発生する化合物（酸発生剤）とを含むことを特徴とする放射線レジスト組成物を提供する。

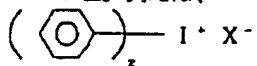
【0029】本発明の放射線レジスト組成物における酸発生剤としては、通常の化学増幅型レジスト組成物で酸発生剤として一般に使用されているいずれの化合物を使



( $\text{X}^-$  は  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,

$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  等)

【0031】・ジアリールヨード塩。例えば、

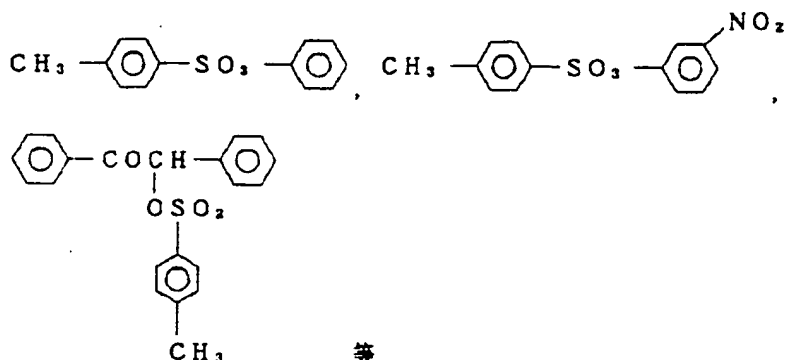


( $\text{X}^-$  は  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,

$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  等)

【0032】・スルホネート。例えば、

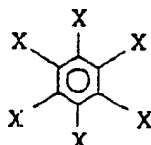
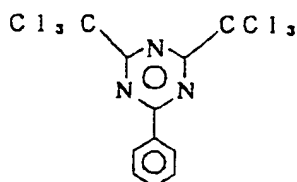
【化10】



等

【0033】・ハロゲン化物。例えば、

【化11】



( $\text{X}$  は  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$  等)

【0034】本発明の放射線レジスト組成物に必要な酸発生剤の量は、組成物を構成する共重合体及び酸発生剤のタイプ等の条件により様々である。酸発生剤が不足していれば、所期の反応を十分に達成できないので不都合

用することも可能である。それらの酸発生剤は、次に掲げるもので例示されるが、言うまでもなく酸発生剤はこれらのものに限定されない。

【0030】・トリアリールスルホニウム塩。例えば、【化8】

であり、また多過ぎるとレジスト膜に悪影響を及ぼしかねないので好ましくない。一般的に言えば、酸発生剤の適当な量は共重合体100重量部に対して0.1~30重量部程度であろう。個々の組成物にとって最適な酸発生剤量は、実験により容易に決めることができる。

【0035】本発明の組成物を用いてレジストパターンを形成するためには、基板上にレジスト組成物を塗布し、これをベークしてレジスト膜を形成し、この膜の選択された領域のみに放射線を照射し、次いで再びベークし、そしてアルカリ性現像液で現像してレジストパターンを形成する。

【0036】

【作用】本発明の共重合体を構成するアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルの繰返し単位は、酸並びにアルカリ触媒により脱保護することができる3-オキシシクロヘキシル基を保護基として有し、そのため酸で脱保護されてカルボン酸になる。この脱保護反応は、t-ブチル基が保護基である場合よりも容易に起こる。更に、この繰返し単位は芳香族環を持たないため短

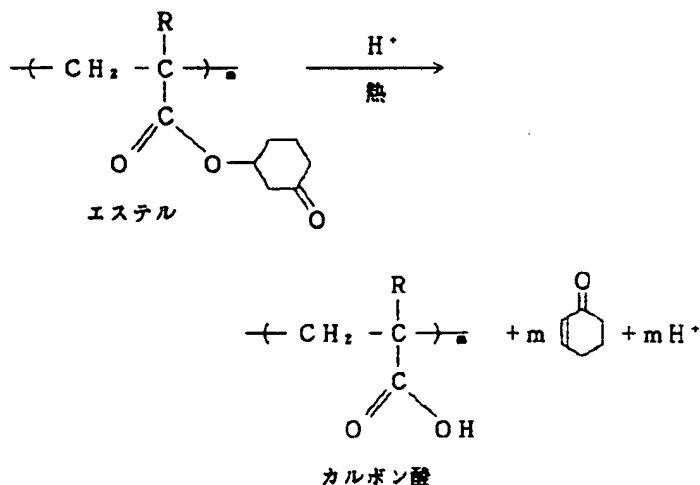
波長光の吸収がなく、透明である。共重合体の他の繰返し単位の単量体としてドライエッチング耐性に優れたものを用いれば、これは共重合体に十分なドライエッチング耐性を付与する。

【0037】本発明のレジスト組成物においては、酸発

生剤が放射線への露光により酸を発生する。生じた酸は触媒となり、加熱によって露光部で次の反応が起こる。

【0038】

【化12】



【0039】このレジスト組成物のベースポリマーである共重合体の一方の繰返し単位には、上記の反応式に示すように酸によって容易に脱離する官能基がエステル部に導入してあり、そしてこの反応は脱離時にプロトン酸を再生する増幅型であるため、レジスト組成物の感度を高くする。

【0040】露光部で生成したカルボン酸は、共重合体の極性を変化させてこの露光部をアルカリ性水溶液の現像液に可溶性にし、膨潤のないパターンの形成を可能にする。

【0041】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。

【0042】実施例1

この例では、メタクリル酸3-オキシシクロヘキシルを

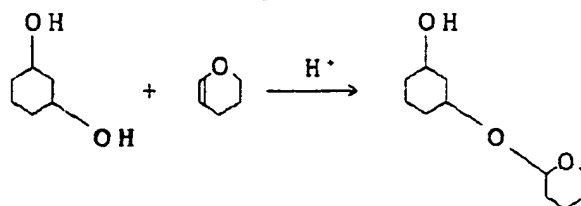
四段階で合成する。

【0043】1) 1, 3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテルの調製

500mlのナス型フラスコに、25g (207mmol) の1, 3-シクロヘキサジオール、19.18g (228mmol) のジヒドロピラン、塩化メチレン80ml、テトラヒドロフラン80ml、260mg (1μmol) のピリジニウム-p-トルエンスルホネートを入れ、そしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) でコーティングされたスターラーバーを入れて、室温で20時間攪拌し、次に掲げる式の反応を行わせた。

【0044】

【化13】



【0045】次いで、ロータリーエバポレーターで減圧下に溶媒を除去し、そして残留反応溶液を分液ロートにあげ、希炭酸水素カリウム水溶液で洗った。水層をエーテルと酢酸エチルの1:1混合溶媒で抽出し、分離した抽出液をもとの油層と合わせて飽和食塩水で洗った。分離後、油層溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、そしてろ別後、溶媒を減圧下に除去して、残留物をシリカゲ

ルカラムクロマトグラフィーで精製し、32/68~64/36の酢酸エチル/ヘキサンで溶出された部分を集めた。

【0046】粘性の高い無色透明の液体として集められた1, 3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテルの収量は10.46g (25.2%)であった。また、この化合物の赤外分光分析の結果 (KB

r、ニート、 $\text{cm}^{-1}$ ) は次のとおりであった。

3401 (s), 2938, 2862, 1453, 1353, 1134, 1118, 1077, 1023 (s), 868, 812

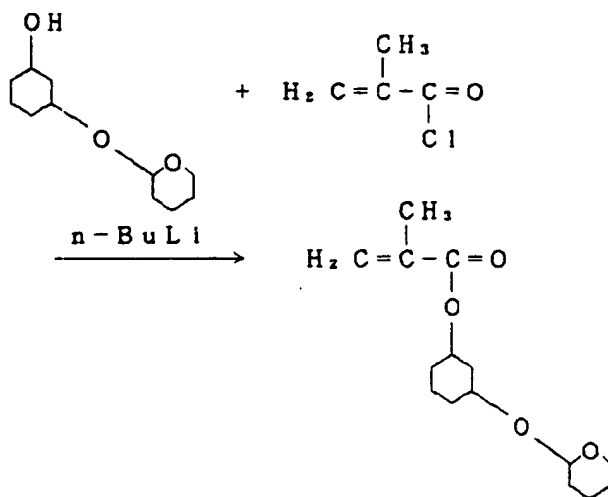
【0047】2) メタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシルの調製

十分乾燥させた500mlの三口フラスコに、塩化カルシウム管を付けたジムロート冷却器、ラバーセプタム、窒素導入管を取付け、10.20g (50.9mmol) の1,3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテル、60mlの無水テトラヒドロフランを入

れ、そしてPTFEコーティングされたスターラーバーを入れて攪拌しながら、n-ブチルリチウム (43.7ml, 1mmol, 1.4Mヘキサン溶液) をシリンジからゆっくり滴下して、室温で1時間攪拌した。次いで、4.84g (46.3mmol) のメタクリル酸クロリドをシリンジからゆっくり滴下した。滴下後、室温で2時間攪拌し、次に80℃で1時間攪拌して、下記の式の反応を行わせた。

【0048】

【化14】



【0049】反応溶液を室温まで放冷し、100mlの水を加えて30分間激しく攪拌した。次いで溶液を500mlの分液ロートにあけ、油層を水層から分離後、新しい水で洗った。この洗浄後に分離した水層をジエチルエーテルで3回抽出し、分離した抽出液をもとの油層と一緒にして飽和食塩水で洗った。分離後、油層溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、そしてろ別後、溶媒を減圧下に除去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、4/96~16/84の酢酸エチル/ヘキサンで溶出された部分を集めた。

【0050】8.84g (64.7%) のメタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシルが淡黄

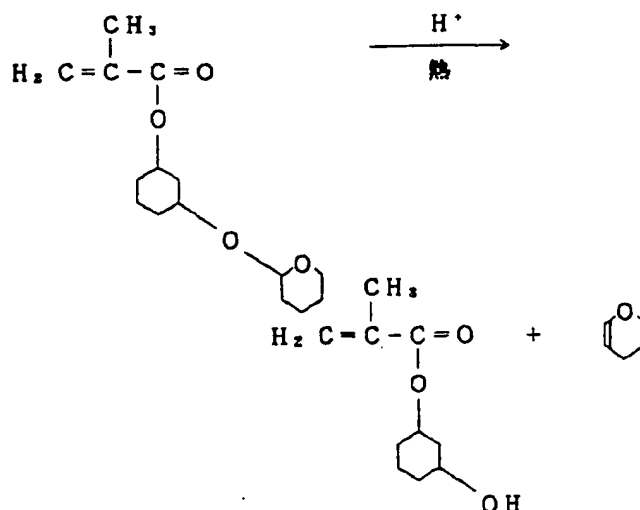
色の液体として得られた。

【0051】3) メタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシルの調製

100mlのナス型フラスコに、8.84g (32.9mmol) のメタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシル、10mlのメタノール、0.5mlの2規定塩酸を入れ、そしてPTFEコーティングされたスターラーバーを入れて、50℃で攪拌し、下式の反応を行わせた。

【0052】

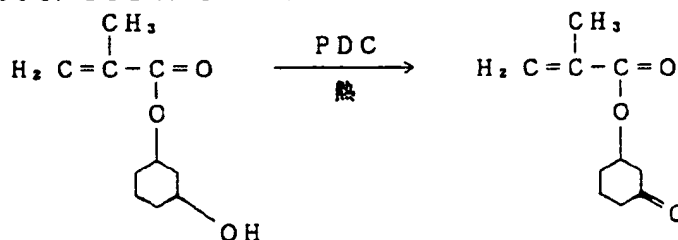
【化15】



【0053】2時間後、薄層クロマトグラフィーで原料が消失していることを確認して、室温まで放冷した。反応溶液を200mlの分液ロートにあげ、油層を水層から分離した。水層をジエチルエーテルで3回抽出し、抽出液をもとの油層と合わせて希炭酸水素カリウム水溶液で洗い、次いで飽和食塩水で洗った。分離後、ジエチルエーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。次に、固体硫酸ナトリウムをろ別し、ろ液から溶媒を減圧下で除去し、そして残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、24/76~48/52の酢酸エチル/ヘキサンで溶出された部分を集めた。

【0054】得られたメタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシルの収量は5.73g(94.4%)、またその赤外分光分析の結果(KBr、ニート、 $\text{cm}^{-1}$ )は次のとおりであった。

3415(s), 2943, 2865, 1717  
(s), 1637, 1453, 1326, 1297, 1



【0057】薄層クロマトグラフィーで反応終了を確認して、反応溶液を室温まで放冷し、次いでセライトを用いて減圧ろ過した。続いてセライトをジエチルエーテルで十分に洗浄し、洗浄後ろ液と一緒にして、この混合液から溶媒を減圧下で除去した。次に、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、10/90~40/60の酢酸エチル/ヘキサンで溶出された部分を集めた。

175(s), 985, 816

【0055】4)メタクリル酸3-オキシシクロヘキシルの製造

十分に乾燥させた200mlのナス型フラスコに、5.73g(31.1mmol)のメタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシル、30mlの無水塩化メチレン、5gの4Aモレキュラーシーブを入れ、PTFEコーティングされたスターラーバーを入れて攪拌した。上記のモレキュラーシーブは、予めすりつぶして400℃の電気炉で8時間加熱し、デシケター中で減圧乾燥させたものであった。次に、35.10g(93.3mmol)のピリジニウムジクロメート(PDC)を加えて、窒素雰囲気下に室温で2時間、次いで50℃で1時間、激しく攪拌して、下式の反応を行わせた。

【0056】

【化16】

【0058】得られたメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルは無色透明の液体であり、その収量は4.61g(81.4%)であった。この化合物の赤外分光分析の結果(KBr、ニート、 $\text{cm}^{-1}$ )は次に示すとおりであった。

2957, 1718(s), 1687(m), 1637, 1454, 1315, 1294, 1165(s), 1086, 1021(w), 940(w)

このIRデータのうち、 $1718\text{cm}^{-1}$ のピークはエステルのカルボニル基に由来し、 $1687\text{cm}^{-1}$ のピークはケトンのカルボニル基に由来し、そして $1637\text{cm}^{-1}$ のピークは共役二重結合に由来する。

【0059】また、この化合物の $^1\text{H}$  NMR (200 MHz) 及び $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz) のスペクトルチャートをそれぞれ図1及び図2に示す。 $^1\text{H}$  NMRデータのうち、5.33 ppmのピークは3-オキシシクロヘキシルの1位のメチルプロトンに由来し、2.68, 2.55 ppmの二つのダブルダブレットは2位のメチルプロトンに由来する。また、 $^{13}\text{C}$  NMRデータのうち、208.2 ppmのピークはケトンのカルボニル炭素に由来し、166.1 ppmのピークはエステルのカルボニル炭素に由来する。

#### 【0060】実施例2

この例は、メタクリル酸3-オキシシクロヘキシルとメタクリル酸アダマンチルとの共重合体の製造を説明する。

【0061】50mlのナス型フラスコに、2g (11mmol) のメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル、1.52g (7.3mmol) のメタクリル酸アダマンチル、9.2mlのジオキサン、150mg (915 $\mu\text{mol}$ ) のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) と、PTFEコーティングされたスターラーバーを入れ、窒素雰囲気下に80℃で6時間攪拌した。次に、この反応溶液をテトラヒドロフランで約30mlに希釈し、そしてこの希釈溶液を少量のヒドロキノンを含んだ1リットルのメタノールに滴下して沈殿を生じさせた。沈殿物をガラスフィルターでろ別し、0.1mmHg及び50℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びテトラヒドロフランに溶解後、1リットルのメタノールを使って上記の沈殿、ろ別及び乾燥操作を2回繰返した。最後の乾燥は、0.1mmHg及び50℃の条件で16時間行った。

【0062】合成された共重合体の収量は2.19g (62.2%) であり、重量平均分子量は21,000、分散度は1.38であり、共重合体中のオキシシクロヘキシル繰返し単位とアダマンチル繰返し単位とのモル比は35:65であった。また、赤外分光分析からは次に示す結果 (KRS-5、フィルム、 $\text{cm}^{-1}$ ) が得られた。

2913, 2855, 1719, 1451, 1262, 1152 (s), 1054, 968 (m), 751 (m)

【0063】得られた共重合体の248nmにおける光の透過度は88% (石英基板上、厚さ1 $\mu\text{m}$ ) であり、従来のレジスト組成物で用いられているフェノールノボラック樹脂の透過度30%に比べて格段に高かった。

#### 【0064】実施例3

実施例2で合成した共重合体を13重量%のシクロヘキサノン溶液とし、この共重合体に対して10重量%のト

リフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを加えてレジスト組成物を調製した。

【0065】この組成物を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した $\text{SiO}_2$ 基板上にスピコートし、60℃で20分間ベークして厚さ0.6 $\mu\text{m}$ の薄膜を形成した。KrFエキシマーレーザーステッパー (NA=0.45) を使用してこの薄膜を露光後、100℃で60秒間ベークし、そしてテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) の2.38%水溶液で現像した。

【0066】このレジスト組成物は、40mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で0.4 $\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンを解像した。更に、0.95/0.05の $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 混合ガスを使って、0.3torr、300Wの条件でドライエッチングしたところ、ノボラック系レジストである長瀬産業社の長瀬ポジティブレジスト820と同等のエッチング耐性を示した。

#### 【0067】実施例4

酸発生剤のトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの代りに、共重合体に対して20重量%のベンゾイントシレートを用いたことを除いて、実施例3を繰返した。

【0068】この例におけるレジスト組成物は、50mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で0.4 $\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンを解像した。

#### 【0069】

【発明の効果】本発明の共重合体は、保護基を備えた繰返し単位としてアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体単位を有し、この単量体単位はレジスト組成物の露光に用いられるエキシマーレーザー等の短波長光の吸収が少なく、このような短波長光に対して透明であり、またこの単位に導入されている保護基はエーテル基と比べて酸によってより容易に脱離可能であるから、この共重合体は短波長光に対して透明になり、且つその短波長光に対して高い感度を有するに至る。この共重合体は更に、他の繰返し単位としてドライエッチング耐性の高いものを使用することによって共重合体そのもののドライエッチング耐性を高めることが可能である。

【0070】従って、本発明の共重合体を有効量の適当な酸発生剤と組み合わせて構成されたレジスト組成物は、遠紫外光のような短波長放射線に対して透明となり、且つそれに対する感度が高くなる。また、共重合体の構成成分の一つとしてドライエッチング耐性の高いものを用いることにより、遠紫外光のような短波長放射線に対する透明性と高いドライエッチング耐性とを合わせ持つ高感度の化学増幅型レジスト組成物を実現することができる。

【0071】また、本発明のレジスト組成物は上記のとおり化学増幅型であり、現像液としてアルカリ性水溶液

を使用するので、現像の際に膨潤することのない微細なパターンを形成することができる。

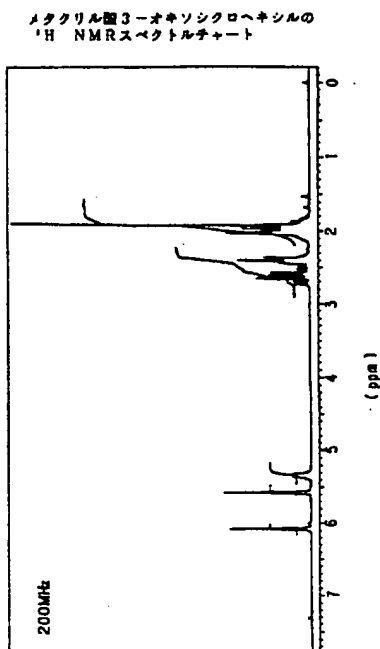
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のメタクリル酸3-オキシシクロヘキシ

ルの  $^1\text{H}$  NMRスペクトルチャートである。

【図2】本発明のメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルの  $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルチャートである。

【図1】



【図2】

